

JP 59-46258B

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-045395

(43)Date of publication of application : 24.04.1978

(51)Int.CI. C08G 63/34

(21)Application number : 51-119007

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 05.10.1976

(72)Inventor : HASHIMOTO SATOSHI
OKUMURA NORIYA
KAZAMA SEIJI

(54) PREPARATION OF POLYESTER**(57)Abstract:**

PURPOSE: To prepare an aromatic polyester having high softening point and excellent whiteness by the polycondensation of a glycol ester of a bifunctional aromatic carboxylic acid in the presence of a specific catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁

公開特許公報

⑩特許出願公開

63-45395

⑤Int. Cl.²
C 08 G 63/34

識別記号

⑥日本分類
26(5) D 12
26(5) D 101.21
13(9) G 42厅内整理番号
7455-45
7455-45
7229-4A⑦公開 昭和53年(1978)4月24日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑧ポリエステルの製造方法

⑨特 許 願 昭51-119007

⑩出 許 願 昭51(1976)10月5日

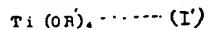
⑪發 明 者 橋本怜
松山市福角町甲51-101
同 奥村宣也

⑫發 明 者 風間清司

松山市三町424-21

⑬出 許 人 帝人株式会社
大阪市東区南本町1丁目11番地
⑭代 理 人 弁理士 前田純博愛媛県伊豫郡砥部町宮内字西代
甲550-40

[式中、Rはアルキル基を示す。]

で表わされるチタン化合物と該チタン化合物
1モルに対し $1/2 \sim 2\frac{1}{2}$ モルの前記の下記一
般式(I)で表わされる芳香族トリカルボン酸又はその
無水物とを予め反応せしめて得られる反応生
成物である特許請求の範囲第1項記載のポリ
エステルの製造方法。(3) 反応合反応触媒の一方の反応成分であるチ
タン化合物が下記一般式(I')

[式中、Rは炭素数3又は4のアルキル基]
を示す。

で表わされるチタン化合物である特許請求の
範囲第1項又は第2項記載のポリエステルの
製造方法。(4) 二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエ
ステルがテレフタル酸のエチレングリコール
エステルである特許請求の範囲第1項～第3

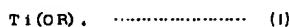
明細書

1. 発明の名稱

ポリエステルの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン
酸のグリコールエステル及び／又はその低聚
化合物を還元反応せしめてポリエステルを製
造するに際し、還元反応触媒として下記一
般式(I)



[式中、Rはアルキル基を示す。]

で表わされるチタン化合物と下記一般式(I)

で表わされる芳香族トリカルボン酸又はその
無水物とを予め反応せしめて得られる反応生
成物を使用することを特徴とするポリエステル
の製造方法。

(2) 前記合反応触媒が下記一般式(I)



複数の官能性カルボン酸の二官能性カルボン酸のポリエステルの製造方法。

3. 明細の詳細な説明

本発明はポリエステルの製造方法、特に耐候性で且つ色調の良好な芳香族ポリエステルを有する方法に関するものである。

二官能性芳香族カルボン酸とグリコールとを有する構成成分とする芳香族ポリエステルは、その機械的、物理的、化学的性質が優れているため、紡糸、フィルム、その他の成型物に広く利用されている。芳香族ポリエステルのなかでも、特にテレフタル酸を主たる構成成分とし、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール又はシクロヘキサン-1,4-ジメチロールを主たるグリコール成分とするポリエステルは重要なものである。

かかるポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び/又はその低重合体を用いて加熱して直結合反応せしめることによって製造さ

れた後者の方法では、 α -チタン酸が発揮し易いなど、その操作、複雑化が容易でなく、いずれも工業的に採用するには適当な方法でない。しかしながらこれらの方では軟化点の低いポリエステルしか得られない。そして、この欠点は成型物、特に紡糸、フィルム等の加工時のスカムの発生及び得られる製品の染色等の原因になる。

本発明者はチタン化合物を使用して軟化点で且つ色調の良好なポリエステルを有せしめる方法について既報研究した結果、通常台形触媒としてチタンテトラブトキシドとトリメリット酸とを反応せしめて得られる反応生成物を使用することによつて上記目的を達成し得ることを知つた。本発明は、この知見に基いて更に実験研究を積みた結果完成したものである。

即ち、本発明は少なくとも一端の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び/又はその低重合体を直結合反応せしめてポリエステルを形成するに際し、該反応触媒として下記一般式(I)

れでいる。この直結合反応は触媒を使用することによつてはじめて円滑に行し、且つ商品価値のある製品が得られるものであり、これに使用する触媒の種類によつて反応速度、得られる製品の品質が大きく左右される。

従来より、幾つかの直結合触媒法を行っているものとしてテトラブチルチタネートの用きチタン化合物が用いられている。しかしながら、かかるチタン化合物を使用した場合、得られるポリエステルは黄色を帯び易く、特に丁度の生成速度が得られる保証の用意がした場合は、得られるポリエステルは黒色や黄色を呈し、且つ軟化点も低下する。

かかるチタン化合物を使用した場合の色を防止する方法がいくつか提案されている。即ち、特公昭48-2229号公報には水素化チタンを使用する方法が示されており、特公昭47-26597号公報には α -チタン酸を使用する方法が示されている。しかしながら、前者の方法では水素化チタンの粉末化が容易でなく、ま

た(I) (OR)_n (I)

[式中、Rはアルキル基を示す。]

で表わされるチタン化合物と下記一般式(I)

 (II)

で表わされる芳香族トリカルボン酸又はその無水物とを予め反応せしめて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

本発明で使用する二官能性カルボン酸のグリコールエステルは如何なる方法によつて合成されたものであつてもよい。通常二官能性カルボン酸又はそのエステル形成性化合物とグリコール又はそのエステル形成性化合物とを加熱反応せしめることによつて製造される。

ここで使用する二官能性カルボン酸とはテレフタル酸を主たる対象とし、そのエステル形成性化合物としては炭素数4~6のアルキルエステル、フェニルエステル等が最も多く使用される。また、テレフタル酸以外の二官能性芳香族カルボン酸、例えばイソフタル酸、ナフタリン

ジカルボン酸、ジフェニルカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、モノヒドロキシエトキシ酸は既報等であつてもよく、また主成分とする二官能性芳香族カルボン酸の一例を他の二官能性芳香族カルボン酸及び又は例えば、セバシン酸、アシピン酸、ハロ等の二官能性脂肪族カルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の二官能性脂環族カルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体で置き換えてよい。

グリコールとはエチレンギリコールを主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては、特にエチレンオキサイドが最も多く使用される。その他テトラメチレンギリコール、トリメチレンギリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等の脂肪族、脂環族グリコールであつてもよい。

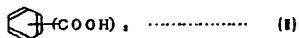
かかる液成分とグリコール成分とからグリコ

ールエステル及びノムはその生成体を製造する方法は、例えばポリエチレフタレートの生成剤であるテレフタル酸のエチレンギリコールエステル及びノムはその生成体について説明すると、テレフタル酸とエチレンギリコールとを既溶エステル化反応させしめるか、テレフタル酸の既溶アルキルエステルとエチレンギリコールとをエステル化反応させしめるか又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応させしめる方法が一般的に用いられる。これらの場合には任意の触媒を用いることができるが、本発明の目的を勘案し、色調に良好な液を及ぼさないものを選択して使用するのが好ましい。特にエステル交換法を採用する場合は、本発明において液の反応触媒として使用する芳香族トリカルボン酸又はその無水物とチタン化合物との反応生成物をエステル交換触媒としても使用することができ、こうすることは好ましいことである。

本発明の方法において使用する重合反応触媒は、下記一般式(I)



式中、Rはアルキル基であり、特にプロピル又はブチル基が好ましい。)で表わされるチタン化合物(好ましくはチタンテトラブロボキシド又はチタンテトラブドキシド)と下記一般式(II)



で表わされる芳香族トリカルボン酸又はその無水物との反応生成物であり、この反応は、溶媒に芳香族トリカルボン酸の一部又は全部を溶解し、これにチタン化合物を崩下し、0℃～200℃の温度で30分程度以上反応させればよい。この際の反応性力は特に制限なく、常圧で充分である。なお、溶媒としては芳香族トリカルボン酸又はその無水物の一部又は全部を溶解し得るものであれば使用できるが、特にエタノール、エチレンギリコール、ベンゼン等が好ましい。

この反応におけるチタン化合物と芳香族トリ

カルボン酸又はその無水物とのモル比は広い範囲をとることができるが、チタン化合物があまりに多いと付られるポリエステルの色調や軟化点が悪化する傾向があり、逆にチタン化合物があまりに少なくなると重合反応が充分に進行しない傾向があるため、チタン化合物1モルに対し芳香族トリカルボン酸又はその無水物を1/2～21/2モルの割合で使用するのが好ましい。

このようにして得たチタン化合物と芳香族トリカルボン酸又はその無水物との反応生成物(以下芳香族トリカルボン酸チタンと呼ぶ)は、そのまま使用しても、またアセトン等によつて再結晶して用いてもよい。その使用量は、特に制限する必要はないが、あまりに少ないと充分な重合反応速度が得られず、逆にあまり多くすると得られるポリエステルが黄色になる傾向があるので、通常ポリエステルの原料として使用する二官能性カルボン酸成分に対しチタン原子換算で0.001～0.05モル%、好ましく

は0.005～0.02モル%である。また、その添加時間は、重合反応が開始する以前であれば何時でもよいが、重合反応開始前から開始直後までの間に添加するのが好ましい。特にエスチル交換触媒としても使用するときは、エスチル交換反応開始前から開始直後までの間に上記を感知するのが好ましい。なお、本発明の目的を達成しない範囲で他の重合反応触媒例えばアンチモン化合物、ゲルマニラム化合物等を併用することもできる。

本発明における重合反応は、特別な条件を用いる必要はない、二官能性カルボン酸のグリコールエステル及びノアはその低亜合体を重合反応せしめてポリエステルにする際に採用される条件が任意に採用される。ポリエチレンテレフタレートの場合には、一般に前記量の芳香族トリカルボン酸チタンを添加したテレフタル酸のエチレングリコールエステル及びノアはその低亜合体を減圧下、その融点以上300℃以下の温度に加熱して発生するグリコールを解

去することによって重合反応を止めしめる方法が採用される。また、芳香族トリカルボン酸チタンをエスチル交換触媒としても使用する場合、そのエスチル交換反応にも特徴の条件を採用する必要はない、例えばポリエチレンテレフタレートの場合には、前記量の芳香族トリカルボン酸チタンを添加した以上記合物（テレフタル酸の低亜合体アルキルエステルとエチレングリコール又はこれらとこれらの反応生成物との混合物）を常圧、若干の加圧下（通常10kg/cm²以下）又は若干の減圧下（通常5.0mmHg程度）150～250℃に加熱し、発生するアルコールを除去することによってエスチル交換反応を止めしめた後、次いで重合反応を完結せしめればよい。

なお、本発明を実施するに当つて、得られるポリエステルの末端に半官能化合物、例えばベンジル安息香酸、フェノールスルホン酸、トーヒドロキシプロパンスルホン酸塩等を結合せしめてもよく、また、得られるポリエステルが

実質的に熱可塑性を失わない程度の他の三官能性以上の多官能性化合物を共重合せしめてもよい。

更に、必要に応じて任意の添加剤、例えば着色剤、脱消泡、遮光増白剤、安定剤、紫外線吸収剤、エーテル結合防止剤、易染化剤、難燃化剤、帯電防止剤等を使用してもよい。

以下に実施例をあげて本発明を更に詳述する。実施例中の部は重合率であり、〔+〕はオルソクロロフェノールを溶媒とし35℃で沸騰して得た粘度から求めた重合粘度である。色調はポリマーを織布気流中200℃で20分間熱処理して結晶化せしめた後その表面色をカラーマシンCM-20型（カラーマシン社製）で測定して得たL値とR値で示した。L値は明度を示し数値が大きい程度明度が高いことを示し、R値はその値が〔+〕側に大きい程度の度合が大きく、〔-〕側に大きい程度の度合が大きいことを示す。軟化点はペネトレーション法により測定。

実施例】

(1)触媒の調製

エタノール2.5部にトリメリツト酸0.80部（2モル）を溶解した後、チタンテトラブロキシド0.64部（2モル）を滴下し、空気中常圧の下80℃に保持して60分間反応熟成せしめた。反応熟成後常温に冷却し、アセトン1.5部を加え、析出物を65℃油槽を用いて再過し、100℃で2時間乾燥せしめた。得られた反応生成物のIRチャートが第1図であり、そのチタン含有量は11.5重量パーセントであった。

(2)シメチルテレフタレート970部、エチレングリコール640部及び上記(1)で得た析出物0.20部を搅拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140℃から230℃に加熱し、反応の結果生成するメタノールを系外に排出せしめながらエスチル交換反応せしめた。反応開始後3時間で内温は230℃に達し、320部のメ

クノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート0.18部及び発泡剤として二酸化チタン4.85部を添加し、しかる後反応混合物を攪拌板及びエチレングリ留出コンデンサーを設けた反応器に移し、230℃から285℃に徐々に昇温すると共に常圧から1mmHgの減圧速に圧力を下げながら重結合反応せしめた。全重結合反応時間3時間30分で(*)0.650のポリマーを得た。このポリマーの軟化点は261.8℃、色調はL値8.2.0、b値3.1であつた。

比較のため上記例で得た折出物の代りにテクンテトラブトキシド0.17部を使用する以外は上記例と同様に反応せしめた。得られたポリマーの(*)は0.600、色調はL値7.8.0、b値1.0.5、軟化点は258.3℃であつた。

実施例2

実施例1-1例で用いたエステル交換反応装置

0.20部を用いて実施例1-1例と同様に反応せしめた。結果は第1表に示す通りであつた。

第 1 表

実験番号	触媒 モル	生成ポリマー特性 (*)	生成ポリマー特性		
			軟化点 (℃)	L 値	b 値
3-1	3	1	0.451	262.0	81.5
3-2	2	1	0.652	261.8	82.0
3-3	1	1	0.648	261.8	81.0
3-4	0.5	1	0.605	259.8	81.3
3-5	0.2	1	0.600	259.5	80.0

実施例4

実施例2において、実施例1-1例で得た折出物を添加する際に同時に更にナトリウムメチラート0.02部を添加する以外は実施例2と同様に反応せしめた。得られたポリマーの(*)は0.642、軟化点は262.9℃、色調はL値

にジメチルテレフタレート9.70部、エチレングリコール6.40部及びマンガン0.306部を仕込み、140℃から230℃に加熱し、反応の結果生成するメタノールを留去せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後2時間40分で内圧は230℃に達し、320部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフニート0.238部及び発泡剤として二酸化チタン4.85部を添加し、更に実施例1-1例で得た折出物0.20部を用い、実施例1-1例と同様に重結合反応せしめた。得られたポリマーの(*)は0.642、軟化点は262.3℃、色調はL値8.3.1、b値3.2であつた。

実施例3

実施例1-1例においてテクンテトラブトキシドとトリメリット酸のモル割合を第1表に示すように種々變える以外は実施例1-1例と同様に反応せしめ、次々の折出物を得、次々の折出物

8.2.8、b値4.5であつた。

実施例5

実施例2において酢酸マンガンの代りに外側マグネシウム0.76部を使用し、且つトリメチルホスフニートの代りに正リン酸0.426部を使用する以外は実施例2と同様に反応せしめた。得られたポリマーの(*)は0.645、軟化点は261.9℃、色調はL値8.0.1、b値2.7であつた。

実施例6～8

実施例1-1例においてトリメリット酸に代りにトリメシン酸(2モル)、ヘミメリット酸(2モル)、無水トリメリット酸(2モル)を使用する以外は実施例1-1例と同様に反応せしめて次々の折出物を得、次々の折出物0.20部を用いて実施例2と同様に反応せしめた。結果は第2表に示す通りであつた。

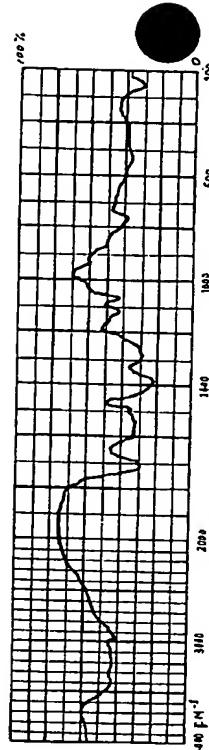
触媒	生成ポリマー性 チタン化合物・[t] 硫化点 色調
芳香族トリカルボン酸	[t] 261.7 80.0 3.2
" 7 ヘミメリット酸	" 0.638 262.0 79.8 3.8
" 8 無水トリメリット酸	" 0.654 261.9 78.1 3.6

4. 図面の図並な説明

図はチタンテトラブロキシドエモルとトリメリット酸エモルとを反応せしめて得られる反応生成物（本発明の重結合反応触媒）のIRチャートである。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 律師士 前田研



手 続 補 正 書

訂 正 明 紹 書

昭和52年11月15日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

件番号 51-119007

2. 申請の在林

ポリエステルの製造方法

3. 補正する者

事件の出願人 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目1番地

300 帝人株式会社

代表者 前田 研一郎

1. 本件の在林 東京都千代田区内神田2丁目1番1号

前田 研一郎

帝人株式会社 江西

7726 033-030-0000

電話番号 (03) 334-1184

5. 補正の対象

明細書全文



6. 補正の内容

(1) 本願明細書を別紙訂正明細書の添付訂正する。

1. 発明の名称

ポリエステルの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を重結合反応せしめてポリエステルを製造するに際し、重結合反応触媒として下記一般式(I)

Ti(OR)₄ (I)

(式中、Rはアルキル基を示す。)

で表わされるチタン化合物とトリメリット酸、ヘミメリット酸及びこれらの無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸とを予め反応せしめて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。

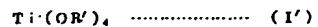
2. 重結合反応触媒が下記一般式(II)

Ti(OR)₄ (II)

(式中、Rはアルキル基を示す。)

で表わされるチタン化合物を、該チタン化合物 1モルに対し $1/2 \sim 2\frac{1}{2}$ モルの割合のトリメリント酸、ヘミメリント酸及びこれらの無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸とを予め反応せしめて得られる反応生成物である特許請求の範囲第1項記載のポリエスティルの製造方法。

3 重結合反応触媒の一方の反応成分であるチタン化合物が下記一般式(I')



式中、R'は炭素数3又は4のアルキル基を示す。]

で表わされるチタン化合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポリエスティルの製造方法。

4 二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエスティルがテレフタル酸のエチレングリコールエスティルである特許請求の範囲第1項～第3項いずれか1項記載のポリエスティルの製造方法。

価のある製品が得られるものであり、これに使用する触媒の種類によつて反応速度、得られる製品の品質が大きく左右される。

従来より、優れた重結合触媒能を有しているものとしてテトラブチルチタネートの如きチタン化合物が知られている。しかしながら、かかるチタン化合物を使用した場合、得られるポリエスティルは黄色を帯び易く、特に工業的生産速度が得られる程度の並使用した場合は、得られるポリエスティルは褐色な黄色を呈し、且つ軟化点も低下する。

かかるチタン化合物を使用した場合の着色を防止する方法がいくつか提案されている。即ち、特公昭48-2229号公報には水素化チタンを使用する方法が示されており、特公昭47-26597号公報にはヨーチタン酸を使用する方法が示されている。しかしながら、前者の方法では水素化チタンの粉末化が容易でなく、また後者の方法ではヨーチタン酸が変質し易いなど、その保存、吸湿性が容れでなく、いずれも工業的に採

3 発明の詳細な説明

本発明はポリエスティルの製法、特に高軟化点で且つ色調の良好な芳香族ポリエスティルを製造する方法に関するものである。

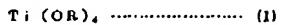
二官能性芳香族カルボン酸とグリコールとを主たる構成成分とする芳香族ポリエスティルは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成型物に広く利用されている。芳香族ポリエスティルのなかでも、特にテレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール又はシクロヘキサン-1,4-ジメチロールを主たるグリコール成分とするポリエスティルは重要なものである。

かかるポリエスティル、特にポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸のエチレングリコールエスティル及び/又はその低重合体を液圧下加熱して重結合反応せしめることによつて製造されている。この重結合反応は触媒を使用することによつてはじめて円滑に進行し、且つ商品価

用するには適当な方法でない。しかもこれらの方法では軟化点の低いポリエスティルしか得られない。そして、この欠点は成型物、特に繊維、フィルム等の加工時のスカムの発生及び得られる製品の染斑等の原因になる。

本発明者はチタン化合物を使用して高軟化点で且つ色調の良好なポリエスティルを重結合せしめる方法について試験研究した結果、重結合反応触媒としてチタンテトラブチルキシドとトリメリント酸とを反応せしめて得られる反応生成物を使用することによつて上記目的を達成し得ることを知つた。本発明は、この知見に基いて更に試験研究を重ねた結果完成したものである。

即ち、本発明は少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエスティル及び/又はその低重合体を重結合反応せしめてポリエスティルを製造するに供し、重結合反応触媒として下記一般式(I)



[式中、R'はアルキル基を示す。]

で扱わされるチタン化合物とトリメリット酸、ヘミメリット酸及びこれら無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸とを予め反応せしめて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

本発明で使用する二官能性カルボン酸のグリコールエステルは如何なる方法によつて製造されたものであつてもよい。通常二官能性カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコール又はそのエステル形成性誘導体とを加熱反応せしめることによつて製造される。

ここで使用する二官能性カルボン酸とはテレフタル酸を主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては炭素数1～4のアルキルエステル、フェニルエステル等が好ましく使用される。また、テレフタル酸以外の二官能性芳香族カルボン酸、例えばイソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボ

ン酸、ジフェノキシエトジカルボン酸、ヨードドロキシエトキシカルボン酸等であつてもよく、また主成分とする二官能性芳香族カルボン酸の一部を他の二官能性芳香族カルボン酸及び／又は例えば、セバシン酸、アジピン酸、偏微等の二官能性脂肪族カルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の二官能性脂環族カルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体で置き換えるてもよい。

グリコールとはエチレングリコールを主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては、特にエチレンオキサイドが好ましく使用される。その他テトラメチレングリコール、トリメチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等の脂肪族、脂環族グリコールであつてもよい。

かかる酸成分とグリコール成分とからグリコールエステル及び／又はその低亜合体を製造する方法は、例えばポリエチレンテレフタレートの構成原料であるテレフタル酸のエチレングリ

コールエステル及び／又はその低亜合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応せしめるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応せしめるか、又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応せしめる方法が一般に採用される。これらの反応には任意の触媒を使用することができるが、本発明の目的を勘案し、色調に影響を及ぼさないものを選択して使用するのが好ましい。特にエステル交換法を採用する場合は、本発明において重結合反応触媒として使用する芳香族トリカルボン酸とチタン化合物との反応生成物をエステル交換触媒としても使用することができ、こうすることは好ましいことでもある。

本発明の方法にみいて使用する重結合反応触媒は、下記一般式(I)。



[式中、Rはアルキル基であり、特にプロピル基又はブチル基が好ましい。]

で扱わされるチタン化合物（好ましくはチタンテトラブロボキシド又はチタンテトラブトキシド）とトリメリット酸、ヘミメリット酸及びこれら無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸との反応生成物であり、この反応は、倍量に芳香族トリカルボン酸の一部又は全部を溶解し、これにチタン化合物を滴下し、0℃～200℃の温度で30分程度以上反応させればよい。この際の反応圧力は特に制限なく、常圧で充分である。なお、溶媒としては本発明の芳香族トリカルボン酸の一部又は全部を溶解し得るものであれば使用できるが、特にエタノール、エチレングリコール、ベンゼン等が好ましい。

この反応におけるチタン化合物と芳香族トリカルボン酸とのモル比は広い範囲をとることができると、チタン化合物があまりに多いと得られるポリエステルの色調や軟化点が悪化する傾向があり、逆にチタン化合物があまりに少なくなると重結合反応が充分に進行し難くなる傾向

があるため、チタン化合物モルに対し芳香族トリカルボン酸を $\frac{1}{2}$ ～ $2\frac{1}{2}$ モルの割合で使用するのが好ましい。

このようにして得たチタン化合物と芳香族トリカルボン酸との反応生成物（以下芳香族トリカルボン酸チタンと言う）は、そのまま使用しても、またアセトン等によつて再結晶化して用いてもよい。その使用量は、特に制限する必要はないが、あまりに少ないと充分な重結合反応速度が得られず、逆にあまり多くすると得られるポリエステルが黄色になる傾向があるので、通常ポリエステルの原料として使用する二官能性カルボン酸成分に対し、チタン原子換算で0.001～0.05モルも、好ましくは0.005～0.02モルもである。また、その添加時期は、重結合反応が開始する以前であれば何時でもよいが、重結合反応開始前から開始直後までの間に添加するのが好ましい。特にエスチル交換触媒としても使用するときは、エスチル交換反応開始前から開始直後までの間に上記量添加するのが好

ましい、なお、本発明の目的を逸脱しない範囲で他の重結合反応触媒如き、アンチモン化合物、ゲルマニラム化合物等を併用することもできる。

本発明における重結合反応は、特別な条件を採用する必要はなく、二官能性カルボン酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を重結合反応せしめて、ポリエステルにする際に採用される条件が任意に採用される。ポリエチレンテレフタレートの場合には、一般に前記量の芳香族トリカルボン酸チタンを添加したテレフタル酸のエチレンクリコールエステル及び／又はその低重合体を減圧下、その融点以上300℃以下の温度に加熱して発生するクリコールを留去することによつて重結合反応せしめる方法が採用される。また、芳香族トリカルボン酸チタンをエスチル交換触媒としても使用する場合、そのエスチル交換反応にも特別の条件を採用する必要はなく、例えばポリエチレンテレフタレートの場合には、前記量の芳香族トリカルボン酸チタンを添加した反応混合物（テレフタル酸

の低級アルキルエステルとエチレンクリコール又はこれらとこれらの反応生成物との混合物）を常圧、若干の加圧下（通常10kPa程度以下）又は若干の減圧下（通常50mPa程度迄）150～250℃に加熱し、発生するアルコールを留去することによつてエスチル交換反応せしめた後、次いで重結合反応を完結せしめればよい。

なお、本発明を実施するに当つて、得られるポリエステルの末端に单官能化合物、例えばベンジル安息香酸、フェノールスルホン酸塩、 α -ヒドロキシプロパンスルホン酸塩等を結合せしめてもよく、また、得られるポリエステルが実質的に熱可塑性を失わない程度の量の三官能以上の中官能性化合物を共重合せしめてもよい。

更に、必然に応じて任意の添加剤、例えば着色剤、脱消剤、螢光増白剤、安定剤、紫外線吸収剤、エーテル結合防止剤、易染化剤、難燃化剤、帶電防止剤等を使用してもよい。

以下に実施例をあげて本発明を更に詳述する。実施例中の部は重量部であり、(カ)はオルソク

ロロフェノールを溶媒とし、35℃で測定して得た粘度から求めた極限粘度である。色調はポリマーを窒素気流中200℃で20分間熱処理して結晶化せしめた後、その表面色をカラーマシンCM-20型（カラーマシン社製）で測定して得たL値とb値で示した。L値は明度を示し数値が大きい程明度が高いことを示し、b値はその値が(+)側に大きい程黄の度合が大きく、(-)側に大きい程青の度合が大きいことを示す。軟化点はペネトレーション法により測定した。

実施例 1

(1) 構成の説明

エタノール25部にトリメリット酸0.80部を溶解した後、チタンテトラブトキシド0.64部（トリメリット酸に対し $\frac{1}{2}$ モル）を滴下し、空気中常圧の下80℃に保持して60分間反応熟成せしめた。反応熟成後常温に冷却し、アセトン15部を加え、析出物を65℃戻紙を用いて汎過し、100℃で2時間乾燥せしめた。

得られた反応生成物のサンプルが第1図であり、そのチタン含有量は11.5重量パーセントであつた。

例 ポリエスチルの製造

ジメチルテレフタレート970部、エチレングリコール640部及び上記(1)で得た析出物0.20部を攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140℃から230℃に加熱し、反応の結果生成するメタノールを系外に留出せしめながらエスチル交換反応せしめた。反応開始後3時間で内温は230℃に達し、320部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート0.18部及び飽和剤として二酸化チタン4.85部を添加し、しかる後反応混合物を攪拌機及びエチレングリコール留出コンデンサーを設けた反応器に移し、230℃から285℃に徐々に昇温すると共に常圧から1×10⁻²Paの高真空中に圧力を下げながら重結合反応せしめた。

を添加し、更に実施例1-(1)で得た析出物0.20部を加え、実施例1-(1)と同様に重結合反応せしめた。得られたポリマーの(η)は0.642、軟化点は262.3℃、色調はL値831、b値3.2であつた。

実施例3

実施例1-(1)においてチタンテトラブトキシドとトリメリット酸のモル割合を第1表に示すように種々変える以外は、実施例1-(1)と同様に反応せしめ、夫々の析出物を得、夫々の析出物0.20部を用いて実施例1-(1)と同様に反応せしめた。結果は第1表に示す通りであつた。

第1表

実験番号	触媒		生成ポリマー特性			
	トリメリット酸(モル)	チタンテトラブトキシド(モル)	(η)	軟化点(C)	色調	
					L	b
3-1	3	1	0.451	262.0	81.5	3.1
3-2	2	1	0.652	261.8	82.0	3.2
3-3	1	1	0.648	261.8	81.0	3.0
3-4	0.5	1	0.605	259.8	81.3	4.3
3-5	0.2	1	0.600	259.5	80.0	5.3

全重結合反応時間3時間30分で(η)0.650のポリマーを得た。このポリマーの軟化点は261.8℃、色調はL値82.0、b値3.1であつた。

比較のため上記(1)で得た析出物の代りにチタンテトラブトキシド0.17部を使用する以外は上記(1)と同様に反応せしめた。得られたポリマーの(η)は0.600、色調はL値78.0、b値1.05、軟化点は258.3℃であつた。

実施例2

実施例1-(1)で用いたエスチル交換反応装置にジメチルテレフタレート970部、エチレングリコール640部及びエスチル交換触媒として酢酸マンガン0.306部を仕込み、140℃から230℃に加熱し、反応の結果生成するメタノールを留去せしめながらエスチル交換反応せしめた。反応開始後2時間40分で内温は230℃に達し、320部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート0.238部及び飽和剤として二酸化チタン4.85部

実施例4

実施例2において、実施例1-(1)で得た析出物を添加する際に同時に更にナトリウムメチラート0.02部を添加する以外は実施例2と同様に反応せしめた。得られたポリマーの(η)は0.642、軟化点は262.9℃、色調はL値82.8、b値4.5であつた。

実施例5

実施例2においてエスチル交換触媒として使用した酢酸マンガンの代りに酢酸マグネシウム0.76部を使用し、且つ安定剤として使用したトリメチルホスフエートの代りに正リン酸0.426部を使用する以外は実施例2と同様に反応せしめた。得られたポリマーの(η)は0.645、軟化点は261.9℃、色調はL値80.1、b値2.7であつた。

実施例 6, 7

実施例 1-1)においてトリアミトリメリット酸の代りにヘミメリット酸(2モル)、無水トリメリット酸(2モル)を使用する以外は実施例 1-1)と同様に反応せしめて夫々の析出物を用、夫々の析出物0.20部を用いて実施例2と同様に反応せしめた。結果は第2表に示す通りであつた。

第 2 表

触媒	生成ポリマー特性	溶			
		(%)	軟化点 (°C)	L	h
芳香族トリカルボン酸	チタン化合物	0.638	262.0	79.8	3.6
実施例 6-7) 無水トリメリット酸	チタンテトラブトキシド	0.654	261.9	78.1	3.6

4. 図面の簡単な説明

図はチタンテトラブトキシド2モルとトリメリット酸4モルとを反応せしめて得られる反応生成物(本発明の重結合反応触媒)の1ルチヤートである。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 井垣士 前田純博